

WATERRINSOLUBLE AZO COMPOUND* PRODUCTION THEREOF AND DYEING AND PRINTING METHOD USING SAME

Patent number: JP55161857
Publication date: 1980-12-16
Inventor: TADA SHIYOUJI; MURAKAMI YASUO; KUROSAWA MITSURU
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- **international:** C09B29/08; C09B29/06; (IPC1-7): C09B29/08
- **european:**
Application number: JP19790069483 19790605
Priority number(s): JP19790069483 19790605

Report a data error here

Abstract of JP55161857

NEW MATERIAL:Water-insoluble azo compounds of formula I (wherein X is halogen; R1 is lower alkoxyalkyl, phenoxyalkyl, etc.; R2 is lower alkyl, phenyl; R3 is H, lower alkyl, etc.; R4 is lower alkyl, cyano, phenyl, phenoxy, etc.; n is 1 or 2). **EXAMPLE:**Azo compound of formula II. **USE:**Dyes which dye polyester fibers in shade from fast dark blue to blue. **PREPARATION:**Coupling reaction of a coupling component of formula III (wherein R1, R2, R3 have the meaning set forth above) with a diazonium cpd., 2,4-dinitro-6- halogenoaniline of formula IV (wherein X has the meaning set forth above), gives a water-insoluble azo cpd. of formula I.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ Int. Cl.³
C 09 B 29/08

識別記号

庁内整理番号
6464-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月16日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 水不溶性アゾ化合物、その製法並びにそれを使用する染色及び捺染法

与野市上落合1090

⑯ 発明者 黒沢満

浦和市北浦和1-24-26

⑰ 特 願 昭54-69483

⑱ 出 願 人 日本化薬株式会社

⑲ 出 願 昭54(1979)6月5日

東京都千代田区丸の内1丁目2

⑳ 発 明 者 多田正二

番1号

春日部市柏壁東2の3の36

㉑ 代 理 人 弁理士 竹田和彦

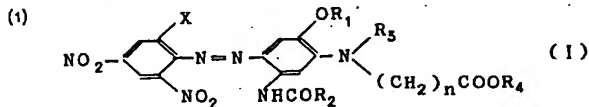
㉒ 発 明 者 村上靖夫

明 細 書

1. 発明の名称

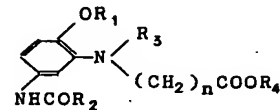
水不溶性アゾ化合物、その製法並びに
それを使用する染色及び捺染法

2. 特許請求の範囲

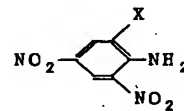


(式中、Xはクロル、ブロム又はヨードを示し、
R₁は低級アルコキシアルキル基、低級アルコキシ
アルコキシアルキル基又はフェノキシアルキル基
を示し、R₂は低級アルキル基又はフェニル基を
示し、R₃は水素、低級アルキル基、シアノエチル
基、ベンジル基又は-(CH₂)_nCOOR₄基を示し、R₄
は低級アルキル基又はシアノ基、低級アルコキシ
基、フェニル基、フェノキシ基、低級カルボアル
キル基又はテトラヒドロフリル基で置換された
低級アルキル基を示し、nは1又は2を示す。
で示される水不溶性アゾ化合物。

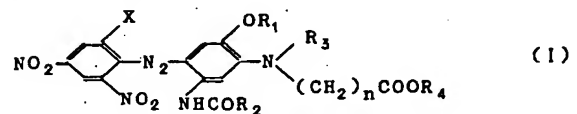
(2) 式



(この式でR₁ R₂ R₃ R₄、nは前記記載の意味
を示す)で示されるカップリング成分と式



(この式でXは前記記載の意味を示す)
のジアゾニウム化合物をカップリングすることを
特徴とする式

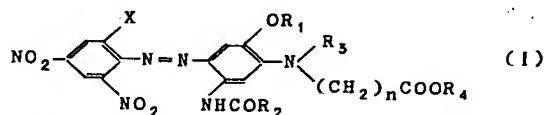


で表わされるアゾ化合物の製法

(3) 式(I)で示されるアゾ化合物を使用すること
を特徴とするポリエステル繊維を染色または捺染
する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は式(I)

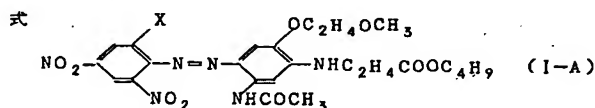


(式中Xはクロル、ブロム又はヨードを示し、
 R_1 は低級アルコキシアルキル基、低級アルコキシ
 アルコキシアルキル基又はフェノキシアルキル基
 を示し、 R_2 は低級アルキル基又はフェニル基を
 示し、 R_3 は水素、低級アルキル基、シアノエチル
 基、ベンジル基又は $-(CH_2)_nCOOR_4$ 基を示し、 R_4
 は低級アルキル基又はシアノ基、低級アルコキシ
 基、フェニル基、フェノキシ基、低級カルボアル
 コキシ基若しくはテトラヒドロフリル基で置換さ
 れた低級アルキル基を示し、nは1又は2を示す。
 で表される新規な水不溶性アゾ化合物、その製法
 並びにそれを使用する染色及び捺染法に関するも
 のである。従来、紺色ないし青色のポリエステル
 用の水不溶性アゾ染料は染色濃度吸尽性、耐昇華
 性又は樹脂加工後の湿潤堅牢度などの点で必ずし

- 3 -

低級アルキル基を； $-CH_2COOCH_3$ 、 $-CH_2COOC_2H_5$ 、
 $-CH(CH_3)COOCH_3$ 若しくは $-C_3H_6COOCH_3$ など低級カルボ
 アルコキシ基で置換された低級アルキル基を；又は
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2-$ をあげることができる。さらに R_3 は
 具体的には例えば水素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 一
 などの低級アルキル基を；シアノエチル基を；
 $C_6H_5CH_2-$ を；又は $-CH_2COOCH_3$ 、 $-C_2H_4COOC_2H_5$ 、
 $-C_2H_4COOC_4H_9$ 、 $-C_2H_4COOCH_2COOCH_3$ 、
 $-C_2H_4COOC_2H_4OCH_3$ 、 $-C_2H_4-COOCH_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 、
 $-C_2H_4COOCH_2CN$ 若しくは $-CH_2COOC_2H_4OC_6H_5$ などを
 挙げることができる。

本発明の式(I)のアゾ化合物において特に好ま
 しいものは



(式中Xはクロル又はブロムを示す)

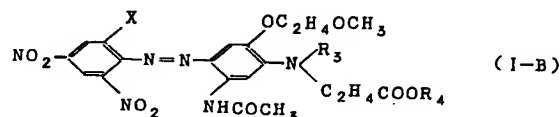
で示されるアゾ化合物
 及び式

- 5 -

も充分なものがなかつた。本発明は、これらの点
 で充分満足できる水不溶性アゾ化合物を提供しよ
 うとするものである。

式(I)においてXはクロル、ブロム又はヨード
 を意味し、 R_1 は具体的には $CH_3OC_2H_4-$ 、 $C_2H_5OC_2H_4-$ 、
 $C_3H_7OC_2H_4-$ 若しくは $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$ などの低級
 アルコキシアルキル基を； $CH_3OC_2H_4OC_2H_4-$ 、
 $C_2H_5OC_2H_4OC_2H_4-$ 、若しくは $C_3H_7OC_2H_4OC_2H_4-$ など
 の低級アルコキシアルコキシアルキル基を又は
 $C_6H_5OC_2H_4-$ などのフェノキシアルキル基を挙げる
 ことができる。また R_2 としては具体的には CH_3- 、
 C_2H_5- 若しくは C_4H_9- などの低級アルキル基又は
 フェニル基を挙げることができる。さらに R_4 とし
 ては具体的には例えば CH_3- 、 C_2H_5- 、 C_3H_7- 又は
 C_4H_9- などの低級アルキル基を； $CNCH_2-$ 若しくは
 CNC_3H_6- などシアノ基で置換された低級アルキル
 基を； $C_6H_5CH_2-$ 若しくは $C_6H_5C_2H_4-$ などのフェニ
 ル基で置換された低級アルキル基を；フェノキシ
 エチル基を； $CH_3OC_2H_4-$ 、 $C_2H_5OC_2H_4-$ 若しくは
 $C_3H_7OC_2H_4-$ などの低級アルコキシ基で置換された

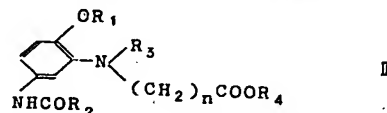
- 4 -



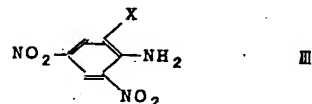
(式中Xはクロル、ブロムを示し、 R_3 はメチル、
 エチル基を示し R_4 はベンジル基又はブチル基を示
 す。)

で示されるアゾ化合物である。

これらの水不溶性アゾ化合物は式(II)



(この式で R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は前記の意味を示す)
 で示されるカップリング成分を式(III)

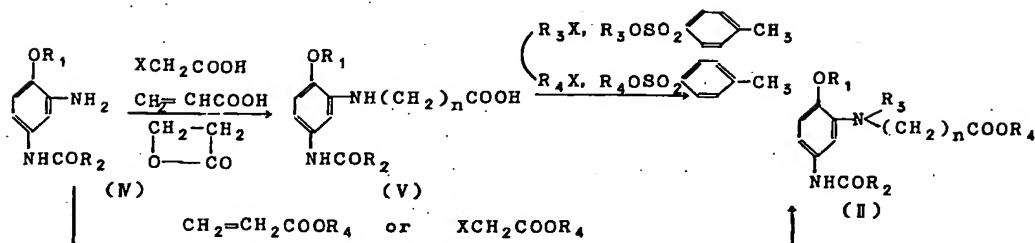


(この式でXは前記の意味を示す)
 で示される2,4-ジニトロ-6-ヘロゲノアニリ
 ンのジアゾニウム化合物をカップリングさせて得
 られる。ジアゾ化カップリングは常法により、式

- 6 -

(II) のアミンを濃硫酸中好ましくは $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ に於いてニトロシル硫酸を作用せしめることにより容易にジアゾ化され、このジアゾ化液を式 (I) のアミンの酸性溶液に好ましくは $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ で添加することによりカップリングし得る。カップリングに際し必要ならば醋酸ソーダ、炭酸ソーダ等を添加して pH を調節しカップリングを促進することが望ましい。

本発明に使用するカップリング成分は下記に示す如く、メタミン誘導体 (IV)



にアクリル酸エステル或は α -ハロゲン-酢酸エステルを縮合するかまたはアクリル酸、プロピオラクトン或は α -ハロゲン酢酸を縮合してカルボン酸(V)としこれをハロゲン化物或はトシルエステルを作用せしめエステル化及びアルキル化を行うことにより容易に合成し得ることができる。

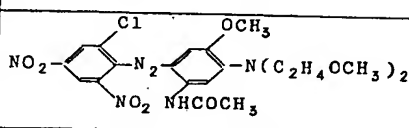
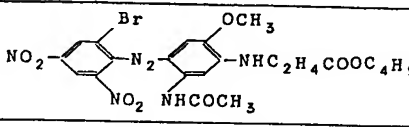
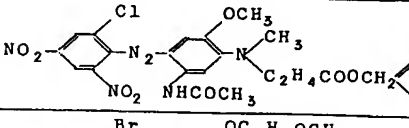
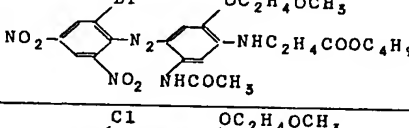
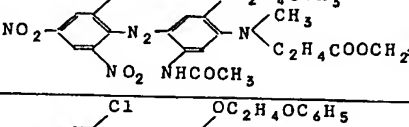
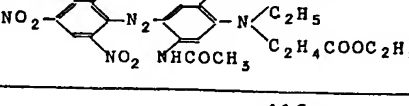
本発明により得られるアゾ化合物は種々の合成繊維特にポリエステル系繊維の染色に好適である。染色に際しては該アゾ化合物を分散剤により分散化し、必要ならば他の染色助剤と混合してなる染料組成物を用いる。

即ち該アゾ化合物をナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、硫酸化クレオソート油、等のアニオン分散剤又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド^と附加物等の非イオン活性剤と少量の水の存在下にボールミル或はサンドミル等を用いて十分に湿式粉砕して染料組成物を得ることが出来る。この組成物を使用して常法の高温染色、キャリヤー

染色、サーモゾル染色、捺染染色を行う。連続染色の場合にはアルギン酸ソーダ等のマイグレーション防止剤、還元防止剤を併用し、捺染の場合は天然糊剤、合成糊剤、還元防止剤、pH調節剤、濃染剤を併用することが望ましい。

本発明によるアゾ化合物によりポリエステル繊維を堅牢な紺乃至青色に染色するが特に従来公知の染料に比較して、染色濃度吸尽性、染色温度依存性、耐昇華性、樹脂加工後の湿潤堅牢性に於いて格段に優れたものである。即ち若干の具体例を例示すると下記表に記載の通りであり、種々の染色加工上の要件を充たす特性を有する染料を見出し得たものである。

比較例

比 較 例	構 造	※1 染色濃度 4%・8%	※2 吸 尽 性	※3 耐 昇 華 性	※4 樹脂加工後の	
					耐 洗 濯	耐 水
公知例(特公昭44-14714)		100 100	○	1-2	3	3
“ (特公昭39-24653)		50 75	△	3	3	4
“ (特開昭50-70674)		90 65	×	3-4	3	4-5
本発明例		105 100	○	3-4	3-4	4-5
本発明例		100 100	◎	4-5	3-4	4-5
本発明例		90 100	○	4-5	4	5

※1 : 染料/分散剤: 30/70で湿式粉碎後乾燥した染料組成物を浴比1:30とし4%及び8%対テトロン白布(ポリエステル繊維) pH 4-5、150°C×60分で高温染色した濃度比較。

※2 : 上記染色の残浴にポリエステル白布を入れ再染色(完全染着)しその染色濃度により※1の吸着性を判定する。

良好◎>○>△>×不良

※3 : 4%染色布へテトロン白布を添布し200°C×30秒アイロンテスターで加熱し白布汚染で判定。

※4 : 風合仕上げ加工(ハイドランF-24K1% Solu Pad, 中間乾燥100°C×3分、キユアリング150°C×3分)後の

洗濯試験 AATCC II-A法の判定値
水試験 37±2°C×4時間法の判定値

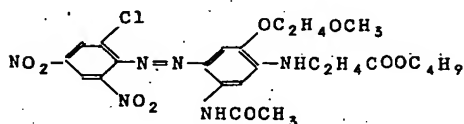
以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。例中「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」

- 12 -

m.p. 148-152°C

λ_{\max} 590 nm (75%アセトン水溶液)

2,4-ジニトロ-6-ブロム-アニリン5.2部の代りに2,4-ジニトロ-6-クロル-アニリン4.3部を使用し同様に合成すれば下記構造の染料8部が得られる。



m.p. 152-154°C

λ_{\max} 590 nm (75%アセトン水溶液)

実施例 2

実施例1に記載の通り2,4-ジニトロ-6-ブロム-アニリン5.2部をジアゾ化する。メタノール50部と2%硫酸150部に下記構造のカップラー8部を溶解した溶液を調製しこれにジアゾ化液を0~5°Cに於いて滴下する。滴下後30%苛性ソーダ約50部を加えてpH=3~4に調整してカップリングを促進する。氷水で800部迄希釈後戸別水洗し乾燥する。

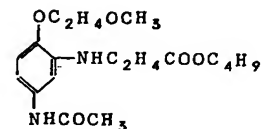
- 14 -

及び「重量%」である。

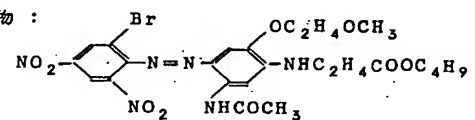
実施例 1

濃硫酸8部に2,4-ジニトロ-6-ブロム-アニリン5.2部を加え30~40°Cで搅拌溶解させる。これに43%ニトロシル硫酸5.8部を滴下し30±5°Cで2時間搅拌しジアゾ化する。メタノール50部と2%硫酸150部に下記カップラー7部を溶解した溶液を調製しこれにジアゾ化液を0~5°Cに於いて滴下する。滴下後約2時間搅拌し800部迄氷水を希釈後戸別水洗し乾燥する。下記構造のアゾ化合物8.5部が暗青色の粉末として得られ、ポリエステル繊維を赤味のネービーに染色する。

カップラー:



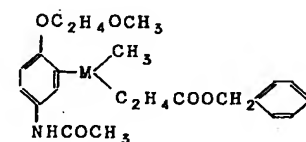
アゾ化合物:



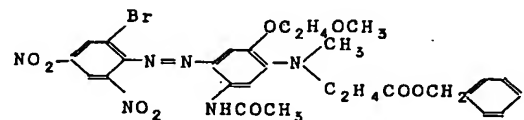
- 13 -

下記構造の染料9部が暗青色の粉末として得られ、ポリエステル繊維を緑味のネービーブルーに染色する。

カップラー:



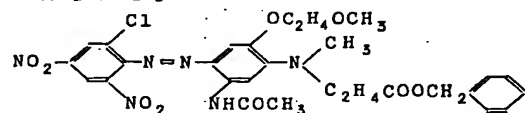
アゾ化合物:



m.p. 159-162°C

λ_{\max} 601 nm (75%アセトン水溶液)

2,4-ジニトロ-6-ブロム-アニリン5.2部の代りに2,4-ジニトロ-6-クロル-アニリン4.3部を使用し同様に合成すれば下記構造の染料8.6部が得られる。



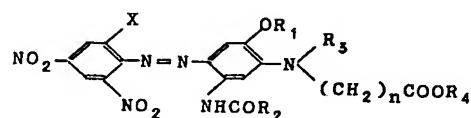
- 15 -

м. р. 1 6 0 - 1 6 5 °C

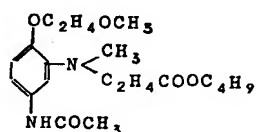
λ_{\max} 600 nm (75% アセトン水溶液)

 λ_{\max} 600 nm (75% アセトン水溶液)

実施例 1 ~ 3 記載の通り下記の染料が合成される。







カ ッ プ ラ ー :


$$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Br})(\text{NO}_2)\text{-N=N-C}_6\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{NHCOCH}_3)\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9 \end{cases}$$

- 16 -

- 17 -

	X	R ₁	R ₂	n	R ₃	R ₄	(m) λ max	ポリエステル 染色色相
4	Cl	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃ -	2	CH ₃	C ₄ H ₉	600	ネービーブルー
5	Br	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃ -	2	H	-C ₃ H ₇	590	赤味
6	Cl	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	CH ₃ -	2	C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉	604	緑味
7	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	C ₂ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	603	同上
8	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	598	同上
9	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	1	H	-C ₂ H ₄ OCH ₃	589	赤味ネービーブルー
10	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	1	C ₂ H ₄ CN	-C ₂ H ₅	590	同上
11	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CN	605	緑味ネービーブルー
12	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ CN	-CH ₂ CN	603	赤味
13	"	"	CH ₃	2	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	603	緑味
14	Br	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	1	-C ₂ H ₄ COOC ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	598	同上
15	"	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	2	H	-CH ₂ 	590	赤味ネービーブルー
16	"	 -C ₂ H ₄ CHOCH ₃	CH ₃	2	-C ₄ H ₉	-CH ₃	604	緑味
17	"	 -C ₂ H ₄ CHOCH ₃	CH ₃	2	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	602	赤味
18	Cl	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CH ₃	2	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	602	緑味
19	"	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CH ₃	1	-CH ₃	-CH ₂ CN	601	ネービーブルー
20	I	-C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	604	同上
21	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-CH ₃	2	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	602	赤味ネービーブルー
22	Cl	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₆ H ₅	2	H	-CH ₃	601	同上
23	"	"	-C ₆ H ₅	2	-CH ₃	 -CH ₂ COOCH ₃	603	ネービーブルー
24	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	604	同上
25	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	H	-C ₃ H ₆ COOCH ₃	593	赤味ネービーブルー
26	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CN	-CH ₂ CN	602	同上
27	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	CH ₃	C ₄ H ₉	602	緑味ネービーブルー
28	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	602	同上
29	Br	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	603	同上
30	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	2	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	603	同上
31	"	-C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	1	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	598	ネービーブルー

- 18 -

-418-

実施例32(分散化例)

実施例1で得られたアゾ染料30部デモールN(花王アトラス製)40部デモールC(花王アトラス製)30部に水を加え、スラリーとしボールミルで充分湿式粉砕し微細に分散した状態とし、スプレードライヤーで乾燥する。かくて水分散性良好な染料組成体を得られる。

実施例33(染色例)

実施例32記載の染料組成体4部に水3000部を加えて分散液とし次いで醋酸でpHを5に調整し、テترون加工糸織物100部を浸漬し、加圧下に130℃とし同温度で1時間染色し、次いで染布を充分にソーピングし乾燥すると均一なネービーブルーの染色物を得られる。

日光昇華堅牢度及び樹脂加工後の湿潤堅牢度に優れている。

実施例34(染色例)

実施例32記載の染料組成体20部を水1000部に加えて分散し、次いでテترون加工糸織物を浸漬し、次いで7.0%重量増加まで絞り100℃

- 19 -

ビーブルーの捺染物を得られる。

特許出願人 日本化薬株式会社

一旦乾燥後、210℃で60秒乾燥処理する。

更に還元、洗浄を行い、充分水洗した。日光、昇華及び樹脂加工後の堅牢度に優れたネービーの染色物を得られる。

実施例35(染色例)

実施例32記載の染料組成体4部

元糊	60部
酒石酸	0.2部
亜塩素酸ソーダ	0.5部
水	55.3部
計	100部

元糊

(シツクニグ301EX-RF	1.2%
(ガム系糊剤)	
水	8.8%

上記組成の混合物をホモミキサーで混合し捺染糊を調整する。

この捺染糊でポリエステル繊維に捺印し、80±5℃30分中間乾燥する。次いで130℃30分スチーミングを行い発色捺染する。充分に水洗、湯洗を行い脱糊せしめ還元洗滌すると堅牢なネー

- 20 -

THIS PAGE BLANK (USPTO)